

13.08.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

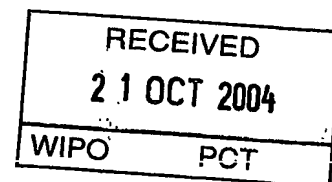
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 8月13日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-293256
[ST. 10/C]: [JP 2003-293256]

出 願 人
Applicant(s): 日本ゼオン株式会社

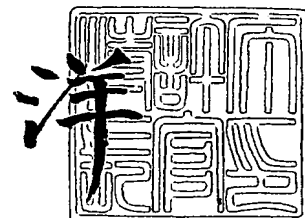


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 2003-119
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08G 61/08
C08F 4/78

【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内
【氏名】 早野 重孝

【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内
【氏名】 角替 靖男

【特許出願人】
【識別番号】 000229117
【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社
【代表者】 古河 直純

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 033684
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

重合体全繰返し単位中に 3 環体以上の多環式ノルボルネン系単量体由来の繰返し単位を 10 モル%以上含有し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量がポリスチレン換算で 500～1,000,000 であり、ラセモ・ダイアッドの割合が 51%以上であるノルボルネン系開環重合体。

【請求項 2】

3 環体以上の多環式ノルボルネン系単量体由来の繰返し単位がジシクロペンタジエン由来の繰返し単位である請求項 1 記載の開環重合体。

【請求項 3】

ヒドロキシル基を有するアリールオキシ基またはヒドロキシル基を有するアルコキシ基が結合した周期表第 6 族遷移金属化合物を含有する重合触媒を用いて、3 環体以上の多環式ノルボルネン系単量体を重合することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の開環重合体の製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 または 2 に記載の開環重合体の主鎖二重結合を 50%以上水素化して得られるノルボルネン系開環重合体水素化物。

【請求項 5】

ヒドロキシル基を有するアリールオキシ基またはヒドロキシル基を有するアルコキシ基が結合した周期表第 6 族遷移金属化合物を含有する重合触媒を用いて 3 環体以上の多環式ノルボルネン系単量体を重合して開環重合体を得る工程、および該開環重合体中の炭素-炭素二重結合を水素化する工程を含む請求項 4 記載の開環重合体水素化物の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】ノルボルネン系開環重合体、ノルボルネン系開環重合体水素化物およびそれらの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、シンジオタクティックノルボルネン系開環重合体、シンジオタクティックノルボルネン系開環重合体水素化物およびこれらの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ノルボルネン系開環重合体及びその水素化物、特に3環体以上の多環式ノルボルネン系単量体由来のノルボルネン系開環重合体及びその水素化物が、透明性、耐熱性、低複屈折、成形加工性等に優れることは従来から知られており、光ディスクや光学レンズ用の材料として好適であることが提案されているが、低誘電性や耐薬品性等のその他の優れた特性も有するため、用途分野は光学用途以外にも広がりつつある。ここで用いられるノルボルネン系開環重合体及びその水素化物の構造はアタクティックで非晶質の重合体であるが、光学用途以外の種々の用途に使用する場合には、機械強度、耐溶剤性、耐熱性等の一層の向上が望まれるため、その方策としてノルボルネン系単量体の立体規則性重合の研究が行われている。

【0003】

例えば、非特許文献1には、ビフェノキシ基とイミド基とが配位したモリブデン錯体を用いて重合した2, 3-ビス(トリフルオロメチル)ノルボルナジエン開環重合体及び、2, 3-ビス(ジカルボメトキシ)ノルボルナジエン開環重合体のタクティシティーについての記載がある。また、非特許文献2には、タンタル錯体を用いて重合したノルボルネン開環重合体水素化物のタクティシティーについての記載がある。さらに、非特許文献3には、ビフェノキシ基が2つ配位した、タングステンまたはモリブデンの錯体を用いて重合したジシクロペンタジエン開環重合体水素化物のタクティシティーについての記載がある。

【0004】

しかしながら、これらはいずれもメソ・ダイアッドの割合が50%以上、すなわち、アイソタクチックな重合体であり、より高い耐熱性や機械的強度、およびより速い結晶化速度が期待できるシンジオタクチックな重合体ではなかった。

【0005】

シンジオタクチックな構造を有するノルボルネン系開環重合体としては、アルコキシル基が2つ配位したモリブデン錯体を用いて重合した2, 3-ビス(トリフルオロメチル)ノルボルナジエン開環重合体が開示されている(非特許文献4参照)。しかしながら、該重合体はノルボルネン環以外に環構造を有しない、2環の重合体であり、その耐熱性は十分ではなかった。より高い耐熱性が期待できる3環体以上の多環式ノルボルネン系開環重合体およびその水素化物においては、シンジオタクチック構造を有するものはこれまで得られていなかった。

【0006】

【非特許文献1】Macromolecules, 1995年, 第28巻, p. 5933-5940

【非特許文献2】Organometallics, 1998年, 第17巻, p. 4183-4195

【非特許文献3】高分子学会予稿集, 2002年, 第8巻, p. 1629-1630

【非特許文献4】Journal of American Chemical Society, 1994年, 第116巻, p. 3414-3423

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、シンジオタクティック構造を有する 3 環体以上のノルボルネン系開環重合体およびその水素化物、ならびにそれらの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、ヒドロキシル基を有するアリールオキシ基またはヒドロキシル基を有するアルコキシ基が結合した周期表第 6 族遷移金属化合物を含有する重合触媒を用いてジシクロペンタジエンなどの 3 環体の多環式ノルボルネン系単量体を重合すると、得られる開環重合体がシンジオタクティック構造を有すること、およびその水素化物が結晶性を有することを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0009】

かくして本発明によれば、重合体全繰返し単位中に 3 環体以上の多環式ノルボルネン系単量体由来の繰返し単位を 10 モル%以上含有し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量がポリスチレン換算で 500~1,000,000 であり、ラセモ・ダイアッドの割合が 51%以上であるノルボルネン系開環重合体が提供される。

上記 3 環体以上の多環式ノルボルネン系単量体由来の繰返し単位は、ジシクロペンタジエン由来の繰返し単位であることが好ましい。

【0010】

第二の本発明によれば、ヒドロキシル基を有するアリールオキシ基またはヒドロキシル基を有するアルコキシ基が結合した周期表第 6 族遷移金属化合物を含有する重合触媒を用いて、3 環体以上の多環式ノルボルネン系単量体を重合することを特徴とする上記開環重合体の製造方法が提供される。

【0011】

第三の本発明によれば、上記開環重合体の主鎖二重結合を 50%以上水素化して得られるノルボルネン系開環重合体水素化物が提供される。

【0012】

第四の本発明によれば、ヒドロキシル基を有するアリールオキシ基またはヒドロキシル基を有するアルコキシ基が結合した周期表第 6 族遷移金属化合物を含有する重合触媒を用いて多環式ノルボルネン系単量体を重合して開環重合体を得る工程、および該開環重合体中の炭素-炭素二重結合を水素化する工程を含む上記開環重合体水素化物の製造方法が提供される。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、3 環体以上の多環式ノルボルネン系単量体由来の繰返し単位を 10 モル%以上含有し、シンジオタクティック構造を有する新規なノルボルネン系開環重合体およびその水素化物が得られる。得られる開環重合体水素化物は結晶性の重合体であり、耐熱性に優れ、かつシンジオタクティック構造を有し結晶化速度が速いことが期待されるので、各種用途の成形用材料およびフィルム用材料として好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明の好ましい実施の形態について、以下に項目に分けて説明する。

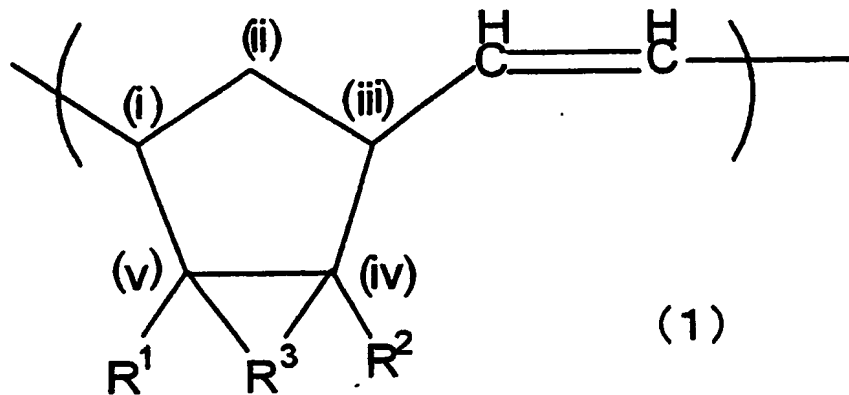
【0015】

[ノルボルネン系開環重合体]

本発明のノルボルネン系開環重合体は、3 環体以上の多環式ノルボルネン系単量体由来の繰返し単位を重合体全繰返し単位中に 10 モル%以上含有するものである。3 環体以上の多環式ノルボルネン系単量体由来の繰返し単位とは、分子内にノルボルネン環と、該ノルボルネン環と縮合している 1 つ以上の環とを有するノルボルネン系単量体を開環重合して得られる繰返し単位である。その具体例としては、下記一般式 (1) または (2) で表されるものが挙げられる。

【0016】

【化1】

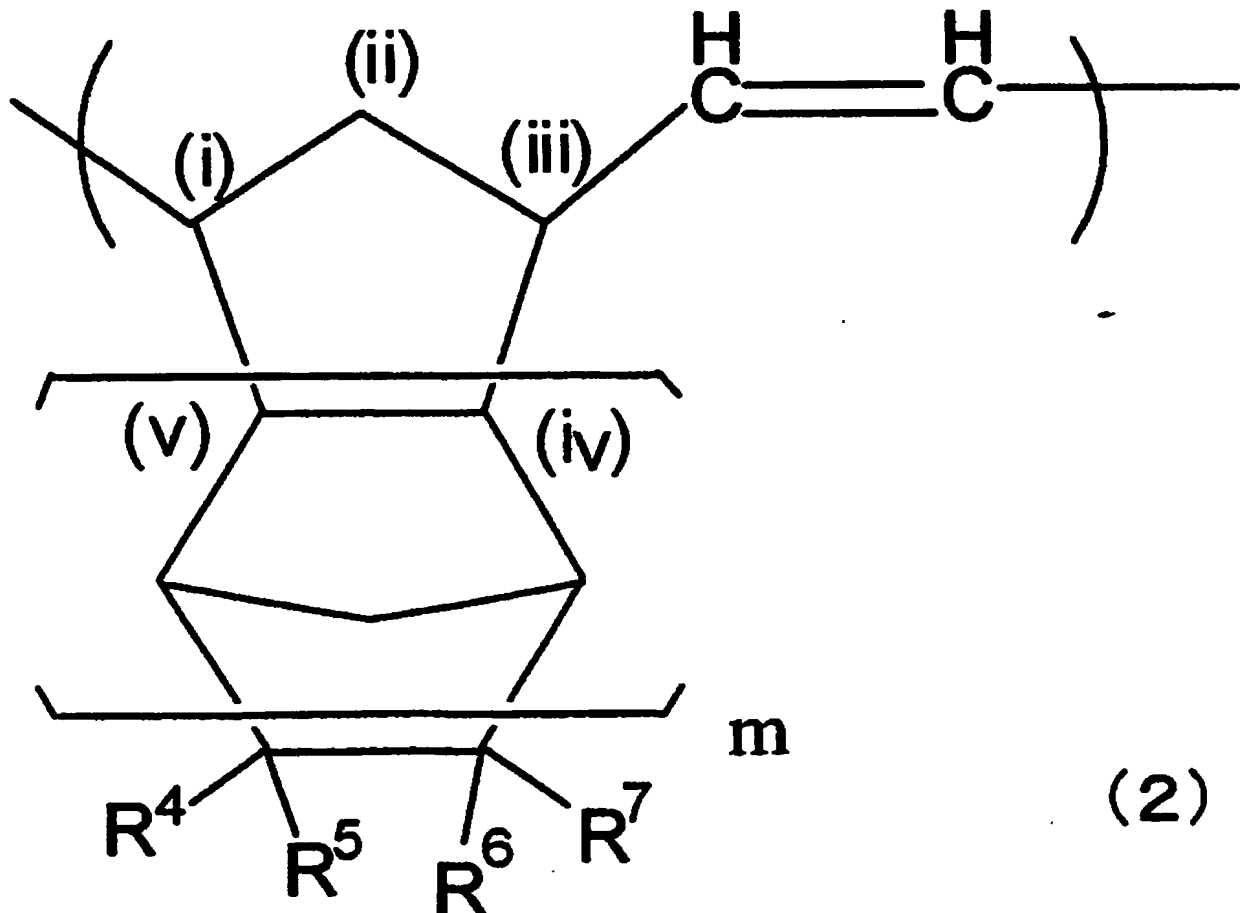


【0017】

(式中、 R^1 と R^2 はそれぞれ独立に水素原子；ハロゲン原子；置換基を有していてもよい炭素数1～20の炭化水素基；またはケイ素原子、酸素原子もしくは窒素原子を含む置換基；を表し、互いに結合して環を形成していてもよい。 R^3 は置換基を有していてもよい炭素数1～20の二価の炭化水素基である。)

【0018】

【化2】



【0019】

(式中、 $R^4 \sim R^7$ はそれぞれ独立に水素原子；ハロゲン原子；置換基を有していてもよい炭素数1～20の炭化水素基；またはケイ素原子、酸素原子もしくは窒素原子を含む置

換基；を表し、 R^4 と R^6 は互いに結合して環を形成していてもよい。 m は 1 または 2 である。)

【0020】

本発明の開環重合体に含まれる、3 環体以上の多環式ノルボルネン系単量体由来の繰り返し単位は、好ましくは 20 モル%以上、より好ましくは 50 モル%以上である。3 環体以上の多環式ノルボルネン系単量体由来の繰り返し単位がこの範囲であると、開環重合体は耐熱性に優れる。

【0021】

本発明の開環重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量 (M_w) が、ポリスチレン換算で 500~1,000,000、好ましくは 1,000~600,000、より好ましくは 5,000~400,000 である。 M_w が低すぎると機械強度が低下する場合があります、 M_w が高すぎると成形が困難となる。

【0022】

本発明の開環重合体は、前記一般式 (1) または (2) において、(i) および (i i) で表される炭素が不斉炭素であるため、立体規則性 (タクティシティー) が存在する。本発明の開環重合体は、ラセモ・ダイアッドの割合が 51% 以上であるシンジオタクティックな重合体であり、好ましくはラセモ・ダイアッドの割合が 60% 以上、より好ましくは 70% 以上である。メソ・ダイアッドとラセモ・ダイアッドの割合は、 ^{13}C -NMR スペクトル分析で測定することができる。具体的には、本発明の開環重合体の前記一般式 (1) または (2) における (i) ~ (v) で表されるいずれか少なくとも 1 つの炭素原子のスペクトルを定量することで測定できる。また、本発明の開環重合体の ^{13}C -NMR スペクトル測定で定量できない場合には、開環重合体の主鎖二重結合を水素化した水素化物の ^{13}C -NMR スペクトルを測定してメソ・ダイアッドとラセモ・ダイアッドの割合を決定することができる。定量の方法は、重合体によっても異なるが、例えばポリジシクロペンタジエンの場合、その水素化物について、オルトジクロロベンゼン- d_4 を溶媒として 150℃ で ^{13}C -NMR 測定を行い、メソ・ダイアッド由来の 43.35 ppm のシグナルと、ラセモ・ダイアッド由来の 43.43 ppm のシグナルの強度比からラセモ・ダイアッドの割合を決定できる。

【0023】

[開環重合体の製造方法]

本発明の開環重合体の製造方法は、ヒドロキシル基を有するアリアルオキシ基またはヒドロキシル基を有するアルコキシ基が結合した周期表第 6 族遷移金属化合物を含有する重合触媒を用いて、3 環体以上の多環式ノルボルネン系単量体を重合することを特徴とする、上記本発明の開環重合体を製造する方法である。

【0024】

[単量体]

本発明に用いる単量体は、3 環体以上の多環式ノルボルネン系単量体 (α) およびそれと共重合可能な環状オレフィン類 (β) である。

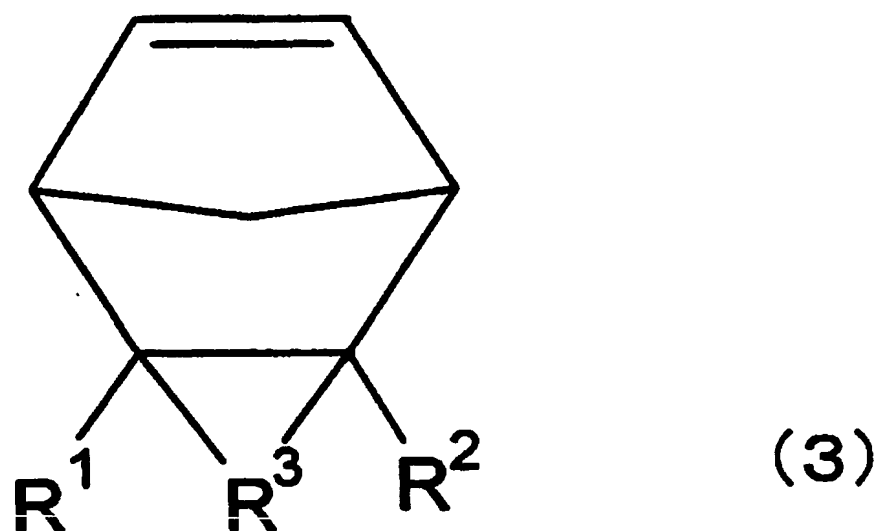
【0025】

[3 環体以上の多環式ノルボルネン系単量体 (α)]

3 環体以上の多環式ノルボルネン系単量体とは、分子内にノルボルネン環と、該ノルボルネン環と縮合している 1 つ以上の環とを有するノルボルネン系単量体である。その具体例としては一般式 (3) または一般式 (4) で示される単量体が挙げられる。

【0026】

【化3】

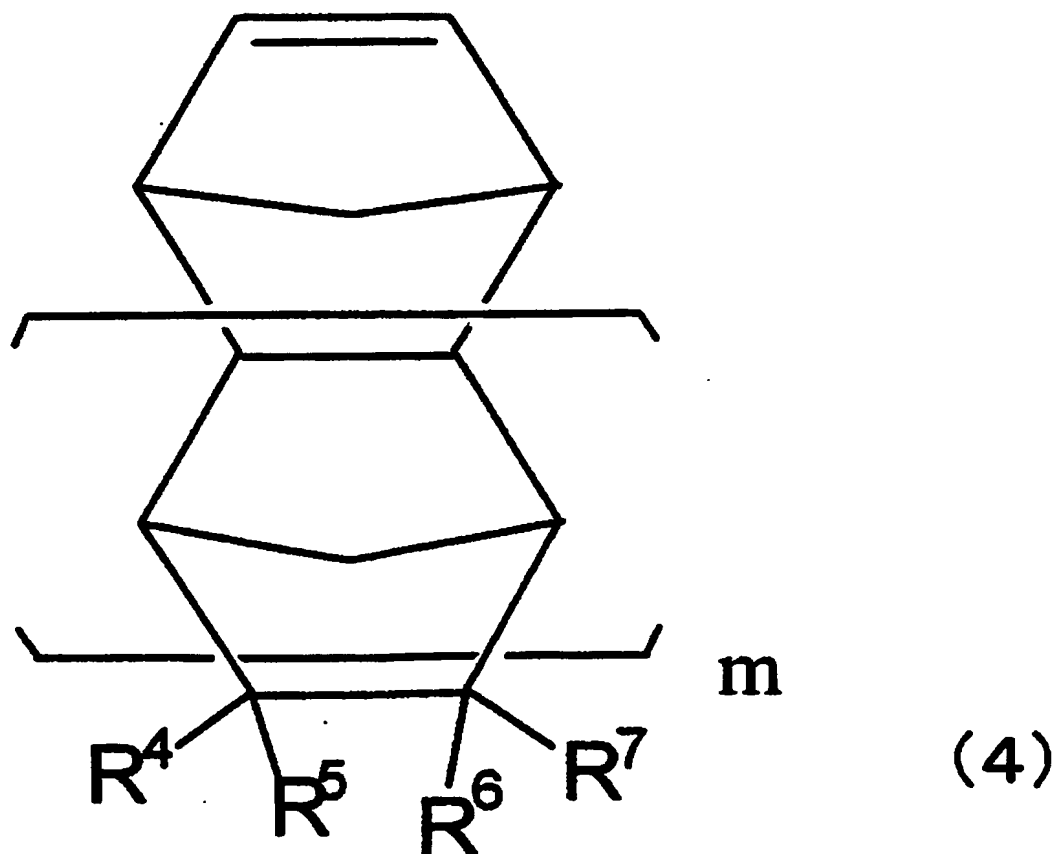


【0027】

(式中、 $R^1 \sim R^3$ は一般式 (1) と同様である。)

【0028】

【化4】



【0029】

(式中、 $R^4 \sim R^7$ および m は一般式 (2) と同様である。)

【0030】

一般式 (3) で示される単量体は、具体的には、ジシクロペンタジエン、メチルジシク

ロペンタジエン、トリシクロ [5. 2. 1. 0². 6] デカー 8-エンなどを挙げることができる。また、テトラシクロ [9. 2. 1. 0². 1⁰. 0³. 8] テトラデカー 3, 5, 7, 12-テトラエン (1, 4-メタノー 1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロ 9H-フルオレンともいう)、テトラシクロ [10. 2. 1. 0². 1¹. 0⁴. 9] ペンタデカー 4, 6, 8, 13-テトラエン (1, 4-メタノー 1, 4, 4a, 9, 9a, 10-ヘキサヒドロアントラセンともいう)、などの芳香環を有するノルボルネン誘導体も挙げることができる。

【0031】

一般式 (4) で示される単量体としては、m が 1 であるテトラシクロドデセン類、m が 2 であるヘキサシクロヘプタデセン類が挙げられる。

テトラシクロドデセン類の具体例としては、テトラシクロドデセン、8-メチルテトラシクロドデセン、8-エチルテトラシクロドデセン、8-シクロヘキシルテトラシクロドデセン、8-シクロペンチルテトラシクロドデセンなどの無置換またはアルキル基を有するテトラシクロドデセン類；8-メチリデンテトラシクロドデセン、8-エチリデンテトラシクロドデセン、8-ビニルテトラシクロドデセン、8-プロペニルテトラシクロドデセン、8-シクロヘキセニルテトラシクロドデセン、8-シクロペンテニルテトラシクロドデセンなどの環外に二重結合を有するテトラシクロドデセン類；8-フェニルテトラシクロドデセンなどの芳香環を有するテトラシクロドデセン類；8-メトキシカルボニルテトラシクロドデセン、8-メチルー 8-メトキシカルボニルテトラシクロドデセン、8-ヒドロキシメチルテトラシクロドデセン、8-カルボキシテトラシクロドデセン、テトラシクロドデセン-8, 9-ジカルボン酸、テトラシクロドデセン-8, 9-ジカルボン酸無水物などの酸素原子を含む置換基を有するテトラシクロドデセン類；8-シアノテトラシクロドデセン、テトラシクロドデセン-8, 9-ジカルボン酸イミドなどの窒素原子を含む置換基を有するテトラシクロドデセン類；8-クロロテトラシクロドデセンなどのハロゲン原子を含む置換基を有するテトラシクロドデセン類；8-トリメトキシシリルテトラシクロドデセンなどのケイ素原子を含む置換基を有するテトラシクロドデセン類などが挙げられる。

【0032】

ヘキサシクロヘプタデセン類の具体例としては、ヘキサシクロヘプタデセン、12-メチルヘキサシクロヘプタデセン、12-エチルヘキサシクロヘプタデセン、12-シクロヘキシルヘキサシクロヘプタデセン、12-シクロペンチルヘキサシクロヘプタデセンなどの無置換またはアルキル基を有するヘキサシクロヘプタデセン類；12-メチリデンヘキサシクロヘプタデセン、12-エチリデンヘキサシクロヘプタデセン、12-ビニルヘキサシクロヘプタデセン、12-プロペニルヘキサシクロヘプタデセン、12-シクロヘキセニルヘキサシクロヘプタデセン、12-シクロペンテニルヘキサシクロヘプタデセンなどの環外に二重結合を有するヘキサシクロヘプタデセン類；12-フェニルヘキサシクロヘプタデセンなどの芳香環を有するヘキサシクロヘプタデセン類；12-メトキシカルボニルヘキサシクロヘプタデセン、12-メチルー 12-メトキシカルボニルヘキサシクロヘプタデセン、12-ヒドロキシメチルヘキサシクロヘプタデセン、12-カルボキシヘキサシクロヘプタデセン、ヘキサシクロヘプタデセン 12, 13-ジカルボン酸、ヘキサシクロヘプタデセン 12, 13-ジカルボン酸無水物などの酸素原子を含む置換基を有するヘキサシクロヘプタデセン類；12-シアノヘキサシクロヘプタデセン、ヘキサシクロヘプタデセン 12, 13-ジカルボン酸イミドなどの窒素原子を含む置換基を有するヘキサシクロヘプタデセン類；12-クロロヘキサシクロヘプタデセンなどのハロゲン原子を含む置換基を有するヘキサシクロヘプタデセン類；12-トリメトキシシリルヘキサシクロヘプタデセンなどのケイ素原子を含む置換基を有するヘキサシクロヘプタデセン類などが挙げられる。

【0033】

本発明の製造方法においては、重合反応時の立体規則性は、単量体の開環反応に係る部分の立体構造に依存するので、上記いずれの単量体を用いてもラセモ・ダイアッドの割合

が51%以上の開環重合体を得ることができる。なかでも、得られる開環重合体水素化物の結晶性が高いという点で、一般式(3)で示される単量体または一般式(4)においてmが1であるテトラシクロドデセン類が好ましい。これらの中でもジシクロペンタジエン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-エン、テトラシクロ[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}]テトラデカ-3,5,7,12-テトラエン、テトラシクロ[10.2.1.0^{2,11}.0^{4,9}]ペンタデカ-4,6,8,13-テトラエン、テトラシクロドデセン、8-メチルテトラシクロドデセンがさらに好ましく、ジシクロペンタジエンが特に好ましい。

【0034】

本発明の製造方法において、上記多環式ノルボルネン系単量体(α)の使用量は、全単量体中、通常10モル%以上、好ましくは20モル%以上、より好ましくは50モル%以上である。

【0035】

上記の多環式ノルボルネン系単量体には、エンド体とエキソ体の異性体が含まれる。本発明に使用する単量体は、これら異性体の混合物であっても構わないが、結晶性をより高めるためには、異性体混合物中において、いずれかの異性体成分の組成比が高いほうが好ましい。具体的には、いずれかの異性体が通常70%以上、特に80%以上あるものが好ましい。いずれかの異性体成分の組成比を高くすることにより、得られる重合体が高度に結晶化するので、耐熱性をより高めることができる。

【0036】

[共重合可能な環状オレフィン類(β)]

3環体以上の多環式ノルボルネン系単量体(α)と共重合可能な環状オレフィン類(β)としては、分子内にノルボルネン環と縮合する環を有しないノルボルネン系単量体、または単環の環状オレフィンが挙げられる。

【0037】

分子内にノルボルネン環と縮合する環を有しないノルボルネン系単量体の具体例としては、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-ブチルノルボルネン、5-ヘキシルノルボルネン、5-デシルノルボルネン、5-シクロヘキシルノルボルネン、5-シクロペンチルノルボルネンなどの無置換またはアルキル基を有するノルボルネン類；5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、5-プロペニルノルボルネン、5-シクロヘキセニルノルボルネン、5-シクロペンテニルノルボルネンなどのアルケニル基を有するノルボルネン類；5-フェニルノルボルネンなどの芳香環を有するノルボルネン類；5-メトキシカルボニルノルボルネン、5-エトキシカルボニルノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニルノルボルネン、5-メチル-5-エトキシカルボニルノルボルネン、ノルボルネニル-2-メチルプロピオネイト、ノルボルネニル-2-メチルオクタネイト、5-ヒドロキシメチルノルボルネン、5,6-ジ(ヒドロキシメチル)ノルボルネン、5,5-ジ(ヒドロキシメチル)ノルボルネン、5-ヒドロキシ-*i*-プロピルノルボルネン、5,6-ジカルボキシノルボルネン、5-メトキシカルボニル-6-カルボキシノルボルネン、などの酸素原子を含む極性基を有するノルボルネン類；5-シアノノルボルネンなどの窒素原子を含む極性基を有するノルボルネン類；などが挙げられる。

【0038】

単環の環状オレフィン類は、炭素数4~20の環状オレフィン又はジオレフィンとこれらの置換体であり、好ましくは炭素数4~10の環状オレフィン又はジオレフィンとこれらの誘導体である。

【0039】

単環の環状オレフィン類又はジオレフィン類の具体例としては、シクロブテン、シクロペンテン、メチルシクロペンテン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどの単環の環状オレフィン系単量体；シクロヘキサジエン、メチルシクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチルシクロオクタジエン、フェニルシク

ロオクタジエンなどの環状ジオレフィン系単量体；を挙げることができる。

【0040】

[重合触媒]

本発明では、ヒドロキシル基を有するアリールオキシ基またはヒドロキシル基を有するアルコキシ基が結合した周期表第6族遷移金属化合物を含有する重合触媒を用いる。周期表第6族遷移金属としては、クロム、モリブデン、タングステンなどが挙げられ、モリブデンおよびタングステンが好ましく、タングステンが特に好ましい。ヒドロキシル基を有するアリールオキシ基またはヒドロキシル基を有するアルコキシ基が結合した周期表第6族遷移金属化合物は、下記一般式(5)で表される構造を有する化合物である。

【0041】

【化5】



【0042】

(式中、Mは第6族遷移金属を表し、 R^8 は置換基を有していてもよい二価の炭化水素基を表す。)

【0043】

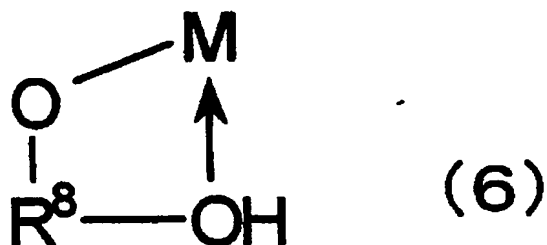
R^8 としては、具体的には、炭素数1～20の二価の脂肪族炭化水素基、炭素数3～20の二価の脂環族炭化水素基、炭素数6～50の二価の芳香族炭化水素基、またはこれらが互いに結合した炭化水素基などが挙げられる。

【0044】

本発明の重合触媒の主成分である周期表第6族遷移金属化合物としては、上記ヒドロキシル基が第6族遷移金属に中性配位子として配位して一般式(6)で表される構造を有する化合物が好ましく、一般式(7)で表される化合物がより好ましい。

【0045】

【化6】

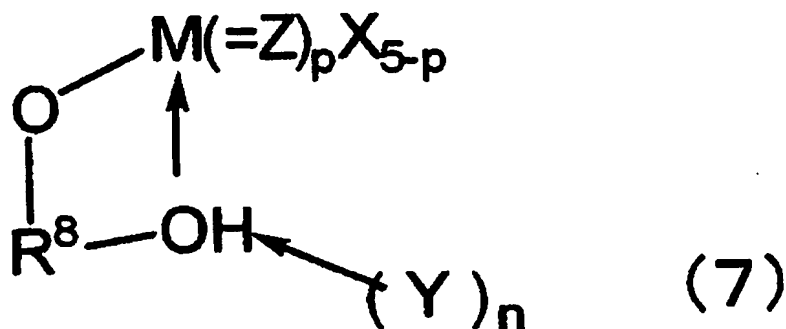


【0046】

(式中、Mおよび R^8 は一般式(5)と同様である。)

【0047】

【化7】



【0048】

(式中、Mおよび R^8 は一般式(5)と同様である。Zは酸素原子または NR^9 で表される基を表し、 R^9 は炭化水素基を表す。Xは、それぞれ独立にハロゲン原子、炭化水素基、アルキルシリル基、アルコキシル基またはアリールオキシ基を表し、互いに結合していてもよい。Yは電子供与性の中性配位子であり、nは0~2の整数、pは0または1である。)

【0049】

一般式(7)において、 R^9 は、炭化水素基であり、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、 t -ブチル、ペンチルなどの炭素数1~20の直鎖または分岐鎖状のアルキル基；シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素数3~20のシクロアルキル基；フェニル、2,6-ジメチルフェニル、2,6-ジイソプロピルフェニルなどの、炭素数6~24のアリール基；などが挙げられる。中でも、炭素数6~24のアリール基が好ましく、フェニルまたは2,3,4,5,6位のいずれかに置換基を有する1~5置換フェニルがより好ましい。

【0050】

Xはハロゲン原子、炭化水素基、アルキルシリル基、アルコキシル基またはアリールオキシ基である。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、 t -ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ベンジル、ネオフィル、フェニル、ナフチルなどが挙げられる。アルコキシル基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、 t -ブトキシ、などが挙げられる。アリールオキシ基としては、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,6-ジイソプロピルフェノキシ、などが挙げられる。また、複数のXが互いに結合した例として、ビフェノキシ、フェニルジオキシ、なども挙げられる。

【0051】

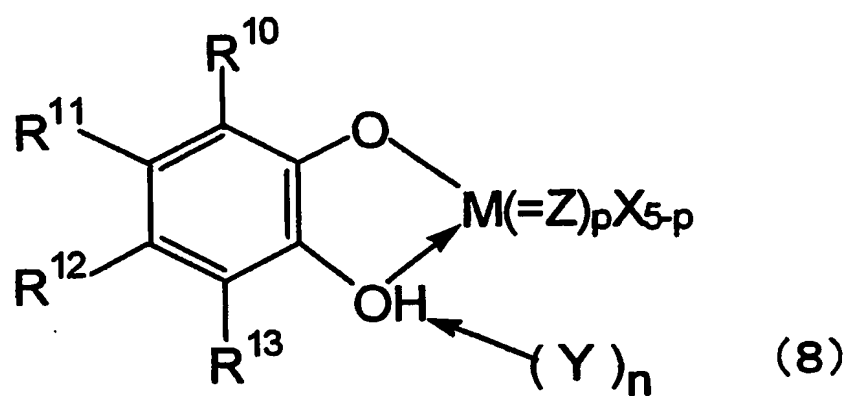
Yは電子供与性の中性配位子である。電子供与性の中性配位子としては、例えば、周期表第14族または第15族の原子を含有する電子供与性化合物が挙げられる。その具体例としては、トリメチルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル類；トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、ルチジンなどのアミン類；等を挙げることができる。中でも、エーテル類が好ましい。

【0052】

一般式(7)で表される化合物において、特に好ましい化合物として、一般式(8)~(10)で表される化合物が挙げられる。

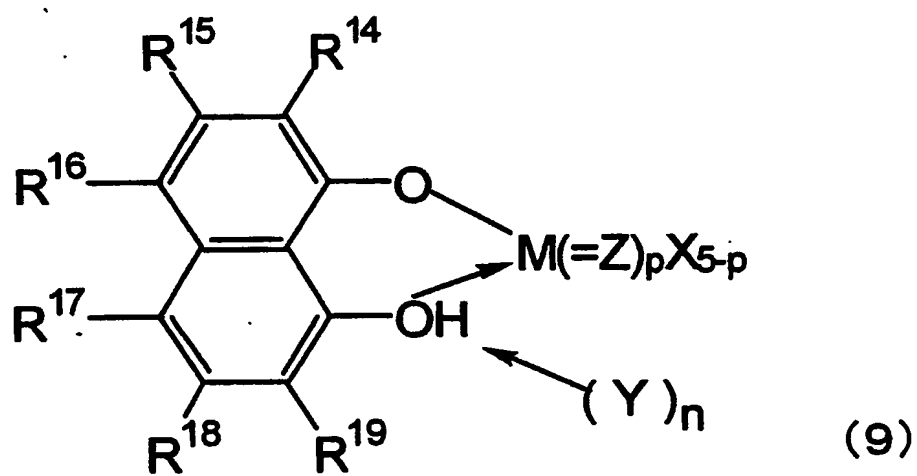
【0053】

【化 8】



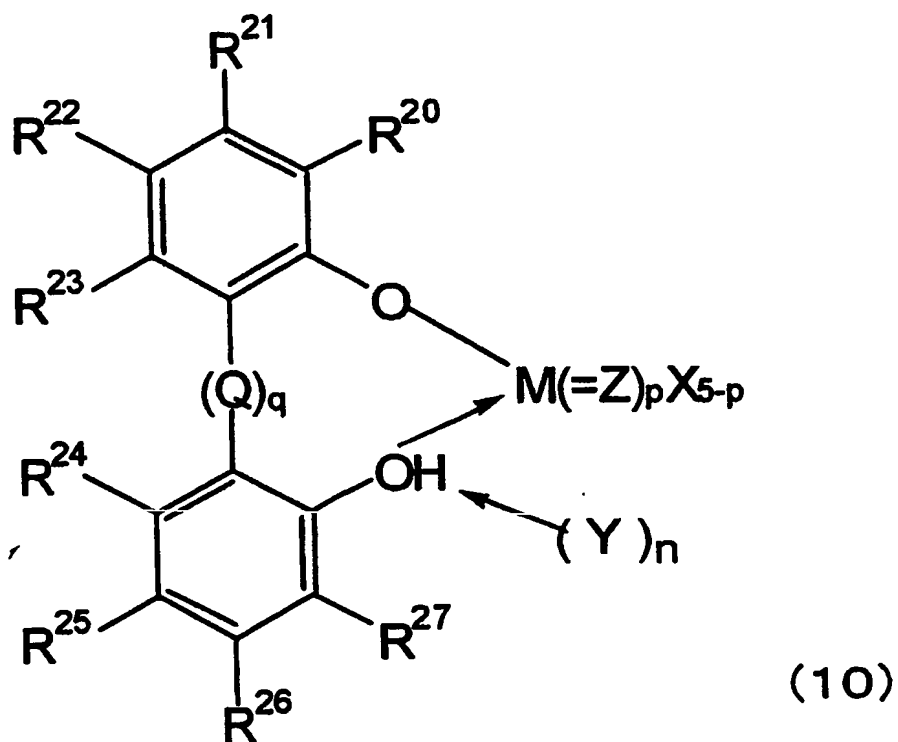
【0054】

【化 9】



【0055】

【化10】

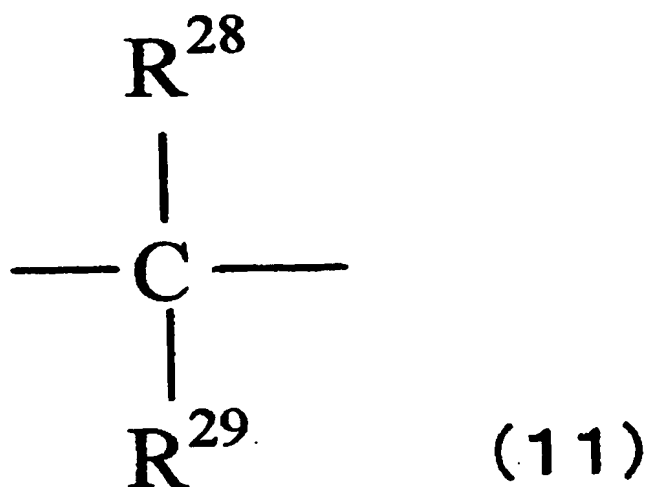


【0056】

一般式(8)～(10)において、 $R^{10} \sim R^{27}$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～20の炭化水素基又はハロゲン原子、ケイ素原子、酸素原子もしくは窒素原子を含む置換基を示し、隣接する炭素原子に結合する基は互いに結合して環を形成してもよい。Qは酸素原子、硫黄原子、および下記一般式(11)～(14)から選ばれる。qは0または1である。

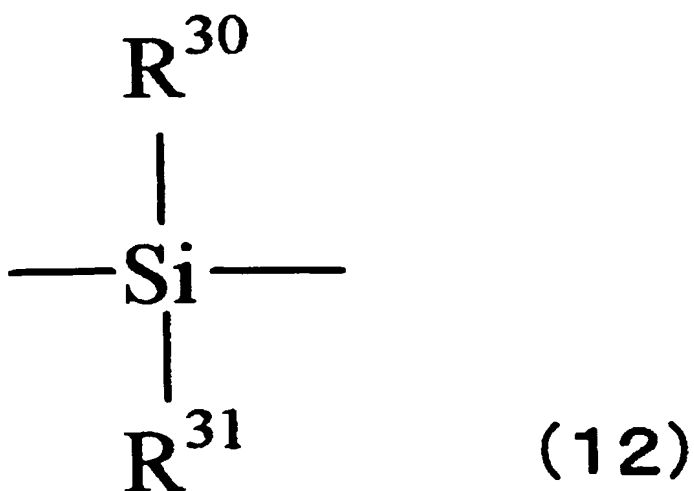
【0057】

【化11】



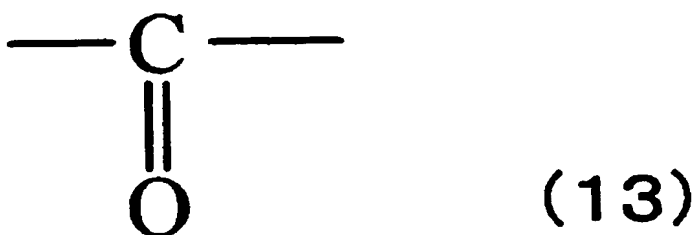
【0058】

【化 12】



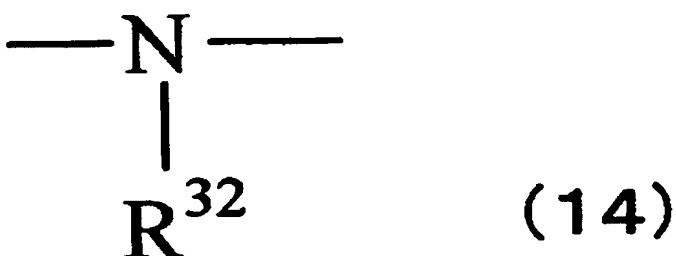
【0059】

【化 13】



【0060】

【化 14】



【0061】

一般式 (11) ~ (14) において、 $R^{28} \sim R^{32}$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基を表す。

【0062】

$R^{10} \sim R^{27}$ の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、*t*-ブチル、フェニルなどが挙げられる。また、隣接する炭素原子に結合する基が互いに結合して環を形成する例としては、 R^{11} と R^{12} が結合してナフタレン環を形成している化合物； R^{14} と R^{15} または R^{18} と R^{19} が結合してアントラセン環を形成している化合物； R^{15} と R^{16} または R^{17} と R^{18} が結合してフェナントレン環を形成している化合物； R^{22} と R^{23} および／または R^{24} と R^{25} が結合してナフタレン環を形成している化合物；等を挙げることができる。

【0063】

ヒドロキシル基を有するアリアルオキシ基またはヒドロキシル基を有するアルコキシル基が結合した周期表第6族遷移金属化合物は、第6族遷移金属のハロゲン化物、オキシハロゲン化物、ジオキシハロゲン化物、イミドハロゲン化物、ジイミドハロゲン化物またはイミドオキシハロゲン化物と、ジオール類と、電子供与性の中性配位子(Y)とを混合することなどにより得られ、例えば、Journal of American Chemical Society, 1993年, 第115巻, p. 7916-7917; Polyhedron, 1992年, 第11巻, p. 2039-2044; Polyhedron, 1995年, 第14巻, p. 3255-3271; などに記載された方法によって製造することができる。

【0064】

本発明の製造方法においては、上記の第6族遷移金属化合物を重合触媒として用い、前記の単量体と混合して重合を行う。単量体と重合触媒の使用量の割合は、モル比で(第6族遷移金属化合物:単量体)が、通常1:100~1:2,000,000、好ましくは1:500~1,000,000、より好ましくは1:1,000~1:500,000である。触媒量が多すぎると触媒除去が困難となり、少なすぎると十分な重合活性が得られない。

【0065】

本発明の製造方法においては、上記の重合触媒に有機金属還元剤を併用すると、より重合活性を向上させることができる。有機金属還元剤としては、炭素数1~20の炭化水素基を有する周期表第1、2、12、13、14族の有機金属化合物を挙げることができる。なかでも、有機リチウム、有機マグネシウム、有機亜鉛、有機アルミニウム、有機スズが好ましく、有機アルミニウム、有機スズが特に好ましい。有機リチウムとしては、n-ブチルリチウム、メチルリチウム、フェニルリチウムなどを挙げることができる。有機マグネシウムとしては、ブチルエチルマグネシウム、ブチルオクチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、エチルマグネシウムクロリド、n-ブチルマグネシウムクロリド、アリルマグネシウムプロミドなどを挙げることができる。有機亜鉛としては、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジフェニル亜鉛などを挙げることができる。有機アルミニウムとしては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリドなどを挙げることができる。有機スズとしては、テトラメチルスズ、テトラ(n-ブチル)スズ、テトラフェニルスズなどを挙げることができる。有機金属還元剤の使用量は、上記の第6族遷移金属化合物に対して、モル比で0.1~100倍が好ましく、0.2~50倍がより好ましく、0.5~20倍が特に好ましい。使用量が少なすぎると重合活性が向上せず、多すぎると副反応が起こりやすくなる。

【0066】

[溶媒]

本発明においては、重合反応を無溶媒で行うこともできるが、重合後、水素化反応を行う場合には、有機溶媒中で重合するのが好ましい。本発明で用いる有機溶媒は、重合体及び重合体水素化物が所定の条件で溶解もしくは分散し、重合及び水素化を阻害しないものであれば、特に限定されないが、工業的に汎用なものが好ましい。

【0067】

このような有機溶媒としては、具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素;シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン、ビシクロヘプタン、トリシクロデカン、ヘキサヒドロインデン、シクロオクタンなどの脂環族炭化水素;ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素;ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタンなどのハロゲン系脂肪族炭化水素;クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系芳香族炭化水素;ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリルなどの含窒素炭化水素系溶媒;ジエチルエー

テル、テトラヒドロフランなどのエーテル類などの溶媒を使用することができる。これらの溶媒の中でも、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素およびエーテル類が好ましい。

【0068】

重合を溶媒中で行う場合には、単量体の濃度は、溶液中1～50重量%が好ましく、2～45重量%がより好ましく、3～40重量%が特に好ましい。単量体の濃度が低すぎると生産性が悪く、高すぎる場合は重合後の溶液粘度が高すぎて、その後の水素化反応が困難となる場合がある。

【0069】

また、重合反応においては、重合体の分子量を調整するために分子量調整剤を添加することができる。分子量調整剤としては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの α -オレフィン類；スチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物；エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、アリルグリシジルエーテル、酢酸アリル、アリルアルコール、グリシジルメタクリレートなどの酸素含有ビニル化合物；アリルクロライドなどのハロゲン含有ビニル化合物；アクリルアミドなどの窒素含有ビニル化合物；1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、2-メチル-1,4-ペンタジエン、2,5-ジメチル-1,5-ヘキサジエンなどの非共役ジエン；1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどの共役ジエン；を挙げることができる。添加する分子量調整剤の量は所望の分子量により、単量体に対して、0.1～50モル%の間で任意に選択することができる。

【0070】

重合温度は特に制限はないが、一般には、 -78°C ～ 200°C 、好ましくは -30°C ～ 180°C である。重合時間は、1分間～1000時間で、特に制限はない。

【0071】

[ノルボルネン系開環重合体水素化物]

本発明のノルボルネン系開環重合体水素化物は、前記本発明の開環重合体の主鎖二重結合を50%以上水素化して得られる開環重合体水素化物である。本発明の開環重合体は、水素化後もタクティシティーを維持することができるので、得られる開環重合体水素化物はラセモ・ダイアッドの割合が51%以上、好ましくは60%以上、より好ましくは70%以上のシンジオタクティックな重合体である。水素化率は、好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上、特に好ましくは90%以上である。水素化率が高いほど、開環重合体水素化物は耐熱性に優れる。

【0072】

本発明の開環重合体水素化物は、通常結晶性であり、融点(T_m)を有する。融点は、示差走査熱量計にて測定したとき、重合体の結晶成分の溶融による吸熱ピークにより観測することができる。本発明の開環重合体水素化物は、通常 150°C 以上、好ましくは 200°C ～ 400°C の融点を有している。

【0073】

[水素化反応]

本発明の開環重合体水素化物の製造方法は、前記本発明の開環重合体の製造方法により開環重合体を得る工程と、該開環重合体の炭素-炭素二重結合を水素化する工程とを含む。水素化反応は、水素化触媒の存在下で、反応系内に水素を供給して行う。水素化触媒としては、オレフィン化合物の水素化に際して一般に使用されているものであれば使用可能であり、特に制限されないが、例えば、次のようなものが挙げられる。

【0074】

均一系触媒としては、遷移金属化合物とアルカリ金属化合物の組み合わせからなる触媒系、例えば、酢酸コバルト/トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート/トリイソブチルアルミニウム、チタノセンジクロリド/ n -ブチルリチウム、ジルコニウムジクロリド/ sec -ブチルリチウム、テトラブトキシチタネート/ジメチルマグネシ

ウムなどの組み合わせが挙げられる。さらに、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、クロロヒドリドカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムなどの貴金属錯体触媒を挙げることができる。

【0075】

不均一触媒としては、ニッケル、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、又はこれらの金属をカーボン、シリカ、ケイソウ土、アルミナ、酸化チタンなどの担体に担持させた固体触媒、例えば、ニッケル/シリカ、ニッケル/ケイソウ土、ニッケル/アルミナ、パラジウム/カーボン、パラジウム/シリカ、パラジウム/ケイソウ土、パラジウム/アルミナなどの触媒系が挙げられる。

【0076】

水素化反応は、通常、不活性有機溶媒中で実施する。このような不活性有機溶媒としては、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、デカヒドロナフタレンなどの脂環族炭化水素；テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類；などが挙げられる。

不活性有機溶媒は、通常は、重合反応に用いる溶媒と同じで良く、重合反応液にそのまま水素化触媒を添加して反応させればよい。

【0077】

水素化反応は、使用する水素化触媒系によっても適する条件範囲が異なるが、反応温度は通常 -20°C ～ 250°C 、好ましくは -10°C ～ 220°C 、より好ましくは 0°C ～ 200°C である。水素化温度が低すぎると反応速度が遅く、高すぎると副反応が起こる場合がある。水素圧力は、通常 $0.01\sim 5\text{MPa}$ 、好ましくは $0.05\sim 4\text{MPa}$ 、より好ましくは $0.1\sim 3\text{MPa}$ である。水素圧力が低すぎると水素化速度が遅くなり、高すぎると高耐圧反応装置が必要となる。反応時間は所望の水素化率とできれば特に限定されないが、通常 $0.1\sim 10$ 時間である。

【実施例】

【0078】

以下に、実施例、及び比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、製造例、実施例および比較例における部および％は、断りのない限り重量基準である。

【0079】

(1) 開環重合体の数平均分子量(M_n)および重量平均分子量(M_w)はクロロホルムを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー測定によりポリスチレン換算値として求めた。

(2) 開環重合体の異性体比(シス/トランス比)および開環重合体水素化物の水素化率は、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により求めた。

(3) 開環重合体水素化物のラセモ・ダイアッドの割合は、 150°C のオルトジクロロベンゼン- d_4 を溶媒として $^{13}\text{C-NMR}$ 測定を行い、メソ・ダイアッド由来の 43.35ppm のシグナルの強度と、ラセモ・ダイアッド由来の 43.43ppm のシグナルの強度との合計に対する 43.43ppm のシグナルの強度の百分率として求めた。

(4) 開環重合体水素化物のガラス転移温度(T_g)および融点(T_m)、ならびに融解熱(ΔH)は、示差走査熱量計を用いて、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温して測定した。

【0080】

〔製造例1〕

攪拌機付きガラス製反応器に、タングステン(2,6-ジメチルフェニルイミド)テトラクロリドを1.35部と、ジエチルエーテル21部を添加し、これを -78°C に冷却した。さらにジエチルエーテル21部に溶解した3,3',5,5'-テトラメチルー2,2'-ビフェノール0.74部を添加した。この混合物を 0°C まで徐々に加温し、 0°C を維持して24時間の反応を行った。反応後、ジエチルエーテルを留去することにより暗赤紫色の固形物を得た。

得られた固形物に、ヘキサン 13 部とジエチルエーテル 4.2 部を添加し、これを -78 °C に冷却し 1 時間静置して、微結晶状の不溶物を析出させた。可溶部分をろ別し、残った不溶物をさらにヘキサン 6.6 部にて洗浄後、溶媒を留去して化合物 (a) 1.84 部を得た。

【0081】

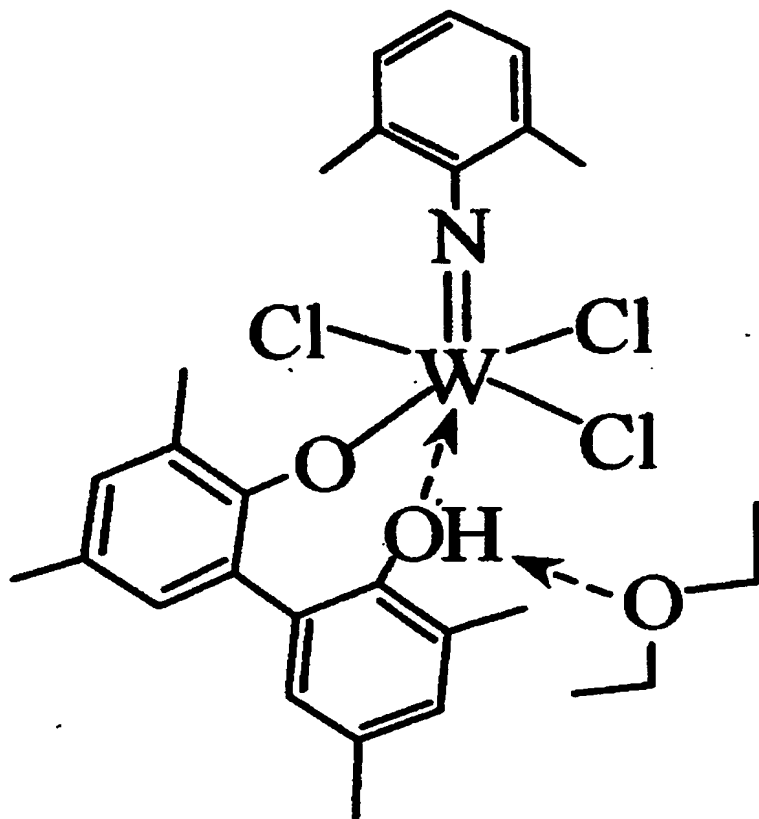
この化合物 (a) の C_6D_6 中で測定した 1H -NMR スペクトルは以下であった。
 δ ppm: 7.79 (s, 1H), 6.98 (d, 1H), 6.88 (d, 1H), 6.77 (s, 2H), 6.75 (s, 2H), 6.26 (t, 1H), 3.27 (q, 4H), 3.07 (s, 6H), 2.41 (s, 3H), 2.37 (s, 3H), 2.23 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 1.00 (t, 6H)

【0082】

この化合物 (a) の元素分析の結果は、炭素 46.39%、水素 5.07%、窒素 1.91% であった。この結果は、式 (15) に示される化合物の元素組成の計算値、炭素 46.40%、水素 5.01%、窒素 1.93% とよく一致した。以上の結果から、化合物 (a) は式 (15) で表される構造であることを確認した。

【0083】

【化 15】



(15)

【0084】

[製造例 2]

タングステン (2,6-ジメチルフェニルイミド) テトラクロリド 1.35 g に代えて、タングステン (フェニルイミド) テトラクロリド・ジエチルエーテル錯体 1.13 部を用いたほかは、製造例 1 と同様にして化合物 (b) 1.34 部を得た。この化合物 (b) の C_6D_6 中で測定した 1H -NMR スペクトルは以下であった。

δ ppm: 9.13 (s, 1H), 7.29 (s, 1H), 7.14 (s, 1H), 6.80 (d, 2H), 6.36 (t, 1H), 3.33 (q, 4H), 3.17 (s, 6H)

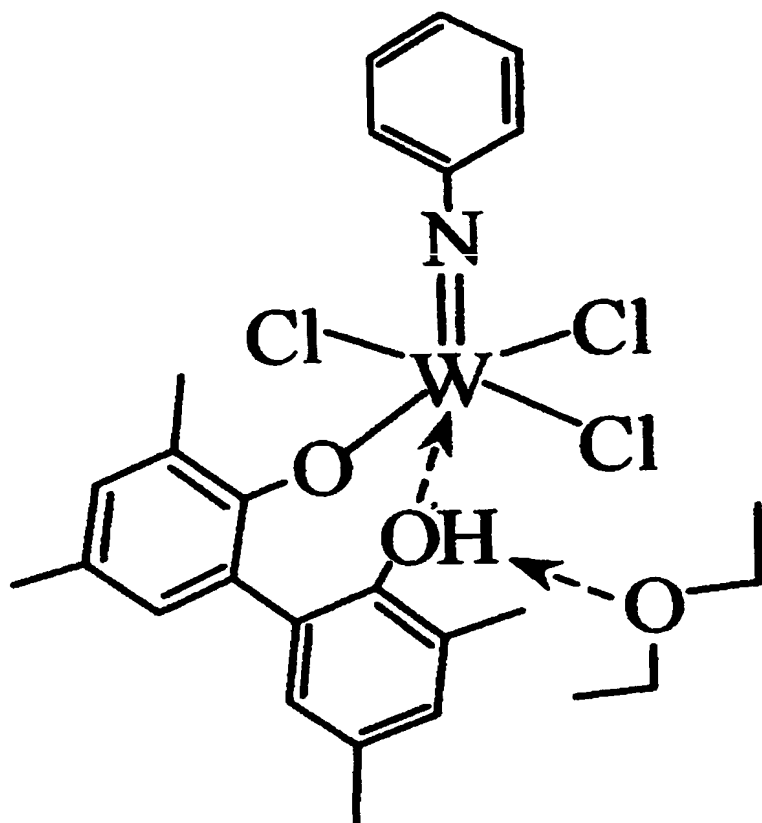
), 1.40 (s, 9H), 1.30 (s, 9H), 1.12 (t, 6H)。

【0085】

この化合物(a)の元素分析の結果は、炭素44.91%、水素4.61%、窒素2.05%であった。この結果は、式(16)に示される化合物の元素組成の計算値、炭素44.82%、水素4.63%、窒素2.01%とよく一致した。この結果より、化合物(b)の構造は、式(16)によって示される構造であることを確認した。

【0086】

【化16】



(16)

【0087】

【実施例1】

攪拌機付きガラス製反応器に、製造例1で得られた化合物(a)を0.082部とトルエン3.5部を添加し、これを-78℃に冷却した。さらにジエチルアルミニウムクロリド0.027部をトルエン0.87部に溶解した溶液を添加して、これを0℃まで戻し、1時間反応した。得られた混合物に、ジシクロペンタジエン7.5部、トルエン23部、1-オクテン0.65部を添加し、0℃において重合反応を行った。重合反応開始後、徐々に溶液の粘度が上昇した。24時間反応後、重合反応液に大量のメタノールを注いで沈殿物を凝集させ、濾別洗浄後、40℃で24時間減圧乾燥した。得られた開環重合体の収量は7.4部であり、 M_n は42,000、 M_w は210,000であった。開環重合体主鎖の炭素-炭素二重結合のシス/トランス比は、93/7であった。

【0088】

【実施例2】

化合物(a)0.082部に代えて、製造例2で得られた化合物(b)を0.079部用いたほかは実施例1と同様にして、開環重合体7.1部を得た。開環重合体の M_n は8,100、 M_w は25,000であった。開環重合体主鎖の炭素-炭素二重結合のシス/トランス比は、92/8であった。

【0089】

[比較例 1]

化合物 (a) 0.082 部に代えて、タングステン (2, 6-ジメチルフェニルイミド) テトラクロリド (化合物 (c)) を 0.05 部用いたほかは実施例 1 と同様にして、開環重合体 7.4 部を得た。開環重合体の M_n は 11,400、 M_w は 45,000 であった。開環重合体主鎖の炭素-炭素二重結合のシス/トランス比は、90/10 であった。

【0090】

[実施例 3]

攪拌機付きオートクレーブに、実施例 1 で得られた開環重合体 3 部とシクロヘキサン 47 部を加えた。次いでビス (トリシクロヘキシルホスフィン) ベンジリジニルテニウム (IV) ジクロリド 0.0187 部及びエチルビニルエーテル 0.45 部をシクロヘキサン 10 ml に溶解した水素化触媒溶液を添加し、水素圧 0.8 MPa、160℃ で 8 時間水素化反応を行った。水素化反応液を多量のイソプロパノールに注いでポリマーを完全に析出させ、濾別洗浄後、40℃ で 24 時間減圧乾燥した。¹H-NMR 測定においては、炭素-炭素二重結合由来のピークは観測されず、水素化率は 99% 以上であった。開環重合体水素化物のラセモ・ダイアッドの割合は、68% であった。融点 (T_m) は 270℃、融解熱 (ΔH) は 49 J/g であった。

【0091】

[実施例 4]

開環重合体として、実施例 2 で得られた開環重合体 3 部を用いたほかは、実施例 3 と同様にして開環重合体水素化物を得た。¹H-NMR 測定においては、炭素-炭素二重結合由来のピークは観測されず、水素化率は 99% 以上であった。開環重合体水素化物のラセモ・ダイアッドの割合は、80% であった。融点 (T_m) は 271℃、融解熱 (ΔH) は 49 J/g であった。

【0092】

[比較例 2]

開環重合体として、比較例 1 で得られた開環重合体 3 部を用いたほかは、実施例 3 と同様にして開環重合体水素化物を得た。¹H-NMR 測定においては、炭素-炭素二重結合由来のピークは観測されず、水素化率は 99% 以上であった。開環重合体水素化物のラセモ・ダイアッドの割合は、50% であった。融点 (T_m) は観測されず、ガラス転移点 (T_g) が 103℃ に観測された。

【0093】

以上の結果を、表 1 に示す。表 1 から明らかなように、ラセモ・ダイアッドの割合が 51% 以上である本発明の開環重合体水素化物は融点 (T_m) を有する結晶性の重合体である。本発明の開環重合体水素化物は、約 270℃ という高い融点と 49 J/g という高い融解熱を示し、耐熱性が高いことが分かる (実施例 1~4)。これに対し、ラセモ・ダイアッドの割合が 50% である開環重合体水素化物は、融点を示さない非晶性の重合体であり、ガラス転移温度が 103℃ と、耐熱性が低いものであった (比較例 1, 2)。

【0094】

【表 1】

重合	実施例1	実施例2	比較例1
触媒	化合物(a)	化合物(b)	化合物(c)*
Mn	42000	8100	11400
Mw	210000	25000	45000
シス/トランス比	90/10	92/8	90/10
水素化	実施例3	実施例4	比較例2
ラセモ・ジアッドの割合(%)	68	80	50
Tm(°C)	270	271	—
Tg(°C)	—	—	103
ΔH(J/g)	49	49	—

* 化合物(c)=タングステン(2, 6-ジメチルフェニルイミド)テトラクロリド

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 結晶性を有し、耐熱性に優れる新規なノルボルネン系開環重合体およびその水素化物を得る。

【解決手段】 重合体全繰返し単位中に 3 環体以上の多環式ノルボルネン系単量体由来の繰返し単位を 1 0 モル % 以上含有し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量がポリスチレン換算で 5 0 0 ~ 1, 0 0 0, 0 0 0 であり、ラセモ・ダイアッドの割合が 5 1 % 以上であるノルボルネン系開環重合体およびその水素化物。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-293256
受付番号	50301345300
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 8月14日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 8月13日

特願 2 0 0 3 - 2 9 3 2 5 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 9 1 1 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

氏 名

日本ゼオン株式会社